

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 10 月 24 日現在

機関番号：15301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600045

研究課題名(和文)二層カーボンナノチューブのナノからマクロへの展開

研究課題名(英文)Development of bulk-scale technology from nano-scale double-walled carbon nanotubes

研究代表者

林 靖彦 (HAYASHI, Yasuhiko)

岡山大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：50314084

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、熱化学気相成長法(CVD)により高速に成長した長尺・高密度カーボンナノチューブ(CNT)を成長し、バインダー無しの乾式紡糸で、高強度で高導電率を兼ね備えた連続繊維化可能な超軽量・長距離CNT線材を実現する。

このため、基板温度および炭化水素ガスの導入・流量を最適化し、パーティクルサイズと触媒微粒子の構造を制御することで、紡糸可能な2層CNTの成長割合を高める。また、CNT線材はCNTを束ねたものであり、それぞれのCNTは分子間力で結合しているため、真空チャンパー中で導入するガスや圧力を制御し、CNT線材にバイアスを印加し結合を強固なものにすることで機械的および電気的特性向上を目指す。

研究成果の概要(英文)：Research efforts have been carried out to fabricate macroscopic yarn structure from super-long forest of vertically aligned carbon nanotubes (CNTs) to make the use of the CNTs unique properties. In this perspective research, the rapid synthesis of CNT forest, production of CNT yarns from a CNT forest, and mechanical and electrical properties of CNT yarns are extensively investigated and reported in detail. Hence, the first efforts were concentrated to study and optimize the parameters such as precursor feed, temperature, catalyst configuration, time as well as the interlinks of CNT bundles, number of walls and length of the individual CNT in the forest, which is appropriate for the spinning of a continuous very few walls of CNT yarn. And, the post process of CNT yarn by bias treatment by applying high voltage was considered as possible ways to improve both the mechanical and electrical properties.

研究分野：ナノ材料物性

キーワード：カーボンナノチューブ(CNT) 層数制御 長尺・高密度CNT CNTファイバー

## 1. 研究開始当初の背景

高分子材料などのバインダー無しに超高強度で超低抵抗の超軽量な長距離カーボンナノチューブ(以下、「CNT」と記す)線材を開発し、自動車・航空機の電気通信ケーブルの軽量化に向けた銅線代替、モーターコイルの電線代替など電送部品に応用することを目指した研究開発に高い期待が寄せられている。CNT線材は、長さに係わらず超軽量であること、CNTは銅に比べて3桁以上大きな電流密度が得られ、伝送損失が押さえられることから、安定した長距離・大容量の直流送電が可能な次世高効率大電力用代送電網(スパーグリッド)への応用も期待され、低炭素社会の実現に寄与する重要な技術である。

国際半導体技術ロードマップによれば、2015年にはデバイス内の電流密度は、現在主に用いられている既存の配線材料である銅と金の破断限界を超えるとされているため、銅代替線材の開発は急務を要している。

本研究では、数分で大面積基板上に成長した数ミリメートルオーダーの長尺・高密度CNTから、バインダー無しの乾式紡糸で、高強度で高導電率を兼ね備えた連続繊維化可能な超軽量・長距離「CNTスーパー線材」を開発する。

## 2. 研究の目的

高導電性と高強度(引っ張り強さ)を両立させるためには、CNTのチューブ径制御によるグラファイト層数(ウォール数もしくはグラフェンシート数)を減らし、同時にCNTチューブ径も小さくする必要があり、100%単層CNTもしくは2層CNTを成長する技術の開拓となる。しかし、単層CNTは圧縮応力に弱いという問題がシミュレーションで予測されていることから、CNT線材の実現には2層CNTが理想的な材料となり得る。

CNT線材はCNTを束ねたものであり、それぞれのCNTは分子間力で結合してい

る。そのため、CNT線材の電気的特性や機械特性は理想的なCNTよりも劣る。このような結合箇所はCNT線材において欠陥と見なせるので、欠陥を低減することによりCNT線材の電気的特性や機械特性の向上を見込める。

根本的な原因を解決するため、本研究は「ウォール数の少ないCNT間をシームレスに繋ぐ技術」を開拓し、マクロスケールにおいてもナノ材料CNTの優れた材料物性に近づける技術を開発する。

具体的には、長尺・高密度で紡糸可能な2層CNTを高含有率で成長するため、成長初期の金属触媒微粒子の形状の制御、紡糸性を高めるためのCNTの成長方向制御する新規な成長概念を開拓する。そしてCNT線材作製後、線材にバイアス印加してCNT同士を接合する技術をナノ領域とマクロ領域で開拓する。

## 3. 研究の方法

基板に垂直配向した長尺・高密度CNTの成長技術の報告があるが[1]、多くの場合紡糸性が低いため、長距離CNT線材を作製することは困難である。研究代表者等は、他の研究機関の追従を許さない紡糸可能な長尺・高密度CNTの成長基盤技術を保有している[2-3]。この基盤技術を活用し、2層CNTの含有率を高める。このために、CNTの密度および層数は、CNT成長の核となる鉄触媒のナノパーティクル作製時に、高速で基板温度および炭化水素ガスの導入・流量をコンピュータで制御し、パーティクルサイズ(密度制御)と触媒微粒子の構造(2層CNT成長を制御)を制御することで実現する。

CNT線材の作製は、オーダーメイドの引き出し装置により、長尺・高密度CNT基板から直接紡績集合体を撚りながら連続的に引き出した(図1を参照)。線材作製後、CNT線材を真空チャンバーに導入し、チャンバー

内に導入するガスや圧力を制御し，CNT 線材のバイアス印加することでジュール熱を発生させ CNT 同士を接合する技術を確認することで，機械的および電気的特性向上を目指す．これまでに，過型電子顕微鏡（TEM）その場観察手法で単一の CNT およびカーボンファイバーの接合には成功しており[4]，CNT 線材内でも同様な現象が起こることが期待される．また，TEM 中でバイアス印加中の CNT 線材の変化をその場観察手法で明らかにする．

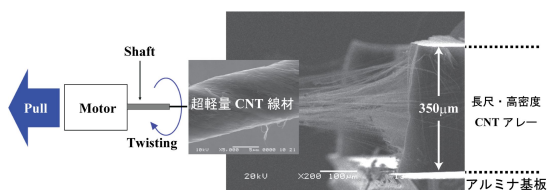


図 1. 長尺・高密度 CNT 基板からの CNT 線材の作製

#### 4. 研究成果

CNT の成長中に極微量水分を添加する「スーパーグロース法」[1]とは異なり，熱化学気相成長（熱 CVD）により秒単位で温度やガスの切り替え制御により，水を用いることなく触媒金属の触媒性能を維持して，0.06 mm/min ~ 0.07mm/min の高速成長で再現性よく実現している．CNT の炭素源であるアセチレンガスの流量を 20sccm で固定し，鉄触媒となる鉄極薄膜の膜厚を 1.2nm から 2.5nm まで変化させたところ，膜厚が 1.8nm のときに 2 層 CNT の含有割合が最大となり 70% 以上（40 から 50 サンプルの平均）であった．この鉄膜厚を固定し，アセチレンガス流量 100sccm から 500sccm まで変化させたところ，100sccm のときに 2 層 CNT が 60% 以上と最も割合が多くなった．流量を増加させると，例えば 500sccm，3 層 CNT の割合が 60% 以上となり，アセチレン流量と鉄膜厚を制御することで CNT の層数制御が可能となることを明らかにした．また，基板の昇温レートを早くすることで，2 層 CNT の含有率が高くなるこ

とを明らかにした．

CNT 線材内に存在する CNT の不連続箇所（欠陥と見なせる）を低減するために，CNT 線材の電流印加を行った．図 2 に未処理，および高真空下，低真空下でのバイアス印加処理を行った CNT 線材の歪み-応力線図を示す．未処理の CNT 線材の場合，破断強度は 501MPa，ヤング率は 15.7GPa を示した．高真空下での電流印加処理によって，破断強度・ヤング率はそれぞれ 833MPa，28.2GPa と，未処理の試料より大きく向上した．この結果は，電流印加処理によって隣接した CNT 同士が欠陥を介して再結合していることを示唆している．一方で低真空下でのバイアス印加処理の場合では，破断強度が 311MPa，ヤング率は 21.1GPa であった．破断強度が劣化した原因として，低真空下のため残留した酸素により CNT へ欠陥が導入されたと考えられる．

本研究から，直径 10 $\mu$ m の未処理 CNT 線材の導電性は  $5 \times 10^4$ S/m で，バイアス印加することで  $10^6$ S/m まで向上させることが確認されたが，実用化には  $10^7$ S/m 以上にする必要がある．

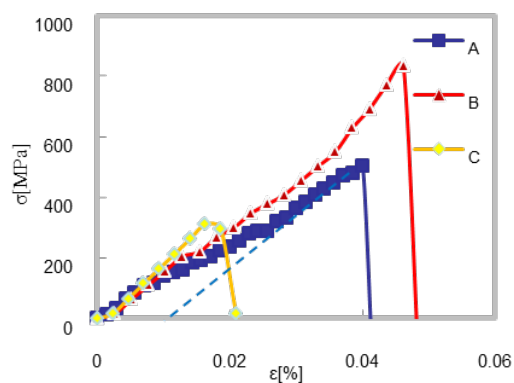


図 2. (A)未処理，(B)高真空下，(C)低真空下において電流印加処理を行った CNT 線材の歪み-応力線図

CNT 線材にバイアスを印加する効果を，ラマン散乱分光法で評価した．ラマン散乱測

定の結果から , アモルファスカーボンや欠陥に起因した  $1350\text{cm}^{-1}$  付近の信号 (D-バンド) 強度が低下し , 高温処理ではグラファイトに起因した  $1600\text{cm}^{-1}$  付近の信号 (G-バンド) の半値幅が減少し CNT 線材の顕著な高品質化が確認されており , CNT 線材の品質も高導電化および高強度化に寄与することを明らかにした .

< 引用文献 >

- [1] K.Hata, Don N. Futaba, K.Mizuno, T.Namai, M.Yumura, S.Iijima, Science. 306, 1362-1365 (2004).  
[2] T. Iijima, H. Oshima, Y. Hayashi, U. B. Suryavanshi, A. Hayashi, M. Tanemura, physica status solidi (a), Vol.208, No.10, 2332-2334 (2011). 雑誌の表紙に採用 ( その場観察の様子 )  
[3] Y. Hayashi, T. Iijima, M. Miyake, M. Satoh, N. L. Rupesinghe, K. B. K. Teo, M. Tanemura, Diamond and Related Materials, Vol.20, No.7, 859-862 (2011).  
[4] S. M. Z. M. Yusop ,P. Ghosh, Y. Yaakob, G. Kalita, M. Sasase, Y. Hayashi, M. Tanemura,” ACS Nano, Vol.6, No.11, 9567-9573 (2012).

5. 主な発表論文等

( 研究代表者 , 研究分担者及び連携研究者には下線 )

[ 雑誌論文 ] ( 計 4 件 ) 全て査読有

Z. Lin, M. Yoshida, Y. Uesugi, K. P.

Selvam, T. Nishikawa, Y. Hayashi, Dispersion of relatively long multi-walled carbon nanotubes in water using ozone generated by dielectric barrier discharge, IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials, **Vol.136**, No.4, 2016, 180-185.査読有

Tomoharu Tokunaga, Yasuhiko Hayashi, Toru Iijima, Yuki Uesugi, Masaki Unten, Katsuhiko Sasaki, Takahisa Yamamoto, In situ observation of carbon nanotube yarn during voltage application, Micron, 74, 2015, 30-34.査読有

[ 学会発表 ] ( 計 6 件 ) 全て INVITED SPEAKSER

Y. Hayashi, N. Molitor Possibility of replacement of metallic wires and structural materials by carbon nanotube yarn and its reinforced nanocomposite, Annual Conference

NanoCarbon 2016 (Würzburg, Germany),  
February 23-24, 2016 INVITED SPEAKSER

Y. Hayashi, T. Iijima, T. Hayashi, H. Inoue, T. Tokunaga, Dry-spun carbon nanotube yarns for the next generation of energy-efficient devices toward achieving a low-carbon society, 2015 GLOBAL RESEARCH EFFORTS ON ENERGY AND NANOMATERIALS (GREEN 2015) (Taiwan), December 20-23, 2015  
INVITED SPEAKSER

Y. Hayashi, T. Iijima, D. Suzuki, H. Kinoshita, H. Oshima, T. Tokunaga, Improved Properties of Carbon Nanotube Yarn Spun from Dense and Long Carbon Nanotube Forest, The 5th International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale (3M-NANO 2015) (Changchun, China), October 5-9, 2015 INVITED SPEAKSER

[ 図書 ] ( 計 3 件 )

林靖彦, カーボンナノチューブ線材の高導電化 , 車載用ワイヤーハーネスへの応用, 月刊マテリアルステージ MATERIAL STAGE, 6, 2016, 14-17.

林靖彦, 飯島徹, 低環境負荷社会実現に向けたナノ炭素材料による次世代自動車環境基盤技術の開発 (特集 ナノマテリアルとナノテクノロジー), 自動車技術, 69, 2015, 96-100.

[ 産業財産権 ]

出願状況 ( 計 0 件 )

取得状況 ( 計 0 件 )

[ その他 ]

ホームページ等

[http://www.geocities.jp/yhayashi\\_okayamauniv/](http://www.geocities.jp/yhayashi_okayamauniv/)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

林 靖彦 ( HAYASHI Yasuhiko )

岡山大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号 : 50314084

(2) 研究分担者

該当無し

(3) 連携研究者

該当無し